

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-500701

(43) 公表日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 51/00

31/04

31/10

8418-4M

H 0 1 L 29/28

7376-4M

31/04

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-506524
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)8月17日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)2月17日
(86) 国際出願番号 PCT/US93/07800
(87) 国際公開番号 WO94/05045
(87) 国際公開日 平成6年(1994)3月3日
(31) 優先権主張番号 07/930, 161
(32) 優先日 1992年8月17日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), FI, JP, NO

(71) 出願人 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
ティ オブ カリフォルニア
アメリカ合衆国 94612-3550 カリフォ
ルニア州 オークランド トウェンティー
セカンド フロア レイクサイド ドライ
ブ 300

(72) 発明者 サリシフトシ、エヌ、エス、
アメリカ合衆国 93105 カリフォルニア
州 サンタ バーバラ ナンバー ビー、
オーク パーク レーン 2206

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役重合体と受容体のヘテロ接合体；ダイオード、フォトダイオード及び光電池

(57) 【要約】

本発明は概して、半導体（共役）重合体と、例えば、フ
ラーレン、特に、バックミンスターフラーレン、C₆₀、
等の受容体から、ヘテロ接合ダイオードを製造すること
に係り、詳細には、フォトダイオード及び光電池等のヘ
テロ接合構造体を使用することに関する。

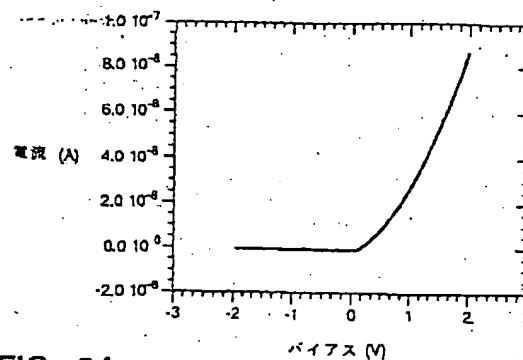


FIG. 2A

【特許請求の範囲】

1. (a) ドナーとしての共役重合体の層と、

(b) 前記層に近接するとともに、フラーレン、置換フラーレン、フラーレン誘導体、及びフラーレン又は置換フラーレンを有する重合体の群から成る群から選択される受容体を有する受容体材料、又は以下のステップによって定義される光始動電荷分離を可能する範囲にある電気陰性度を有する有機受容体又は重合受容体、から成る層、

を有するヘテロ接合デバイス。

ステップ1: $D + A \rightarrow {}^1D^+ + A$ 、(D上の励起)；

ステップ2: ${}^1D^+ + A \rightarrow {}^1(D \cdots A)^+$ 、(D～A錯体上で非局在化された励起)；

ステップ3: ${}^1(D \cdots A)^+ \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^+$ 、(開始された電荷転送)；

ステップ4: ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^+ \rightarrow {}^1(D^{++} \cdots A^{-})$ 、
(形成されたイオンラジカル対)；

ステップ5: ${}^1(D^{++} \cdots A^{-}) \rightarrow D^{++} + A^{-}$ 、(電荷分離)；

ここで、ドナー(D)と受容体(A)の単位は、共有結合(分子内)か、共有結合のみならず空間的に近接している(分子間)か、の何れかであり、 1 は一重項又は三重項の励起状態である。

2. 一つ又は複数の層は、溶液、又は300℃以下の温度での溶解物の何れかから流体形式で基板上に付加される、請求項1記載のヘテロ接合デバイス。

3. (a) ドナーとしての共役重合体と、

(b) 前記層に近接するとともに、フラーレン又はフラーレン誘導体、フラーレン又はフラーレン誘導体から成る重合体、以下のステップによって定義される光始動電荷分離プロセスを可能にする範囲にある電気陰性度を有する有機受容体又は重合受容体の少なくとも一つ、から成る群から選択される受容体を有する受容体材料と、

を有するヘテロ接合デバイスであって、

ステップ1: $D + A \rightarrow {}^1D^* + A$ 、(D上の励起) ;

ステップ2: ${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(D \cdots A)^*$ 、(D~A錯体上で非局在化された励起) ;

ステップ3: ${}^1(D \cdots A)^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^*$ 、(開始された電荷転送) ;

ステップ4: ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})$
(形成されたイオンラジカル対) ;

ステップ5: ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-}) \rightarrow D^{+\bullet} + A^{\bullet-}$ 、(電荷分離) ;

ここで、ドナー (D) と受容体 (A) の単位は、共有結合 (分子内) か、共有結合のみならず空間的に近接している (分子間) か、の何れかであり、「1, 3」は一重項又は三重項の励起状態であり、

共役重合体と受容体材料とのヘテロ接合は、ドナー及び受容体のそれぞれの一部を含む溶液からの凝固中に制御された分離によって原位置に形成される、ヘテロ接合デバイス。

4. (a) ドナーとしての共役重合体と、

(b) 前記層に近接するとともに、フラーレン又はフラーレン誘導体、フラーレン又はフラーレン誘導体から成る重合体、以下のステップによって定義される光始動電荷分離プロセスを可能にする範囲にある電気陰性度を有する有機受容体又は重合受容体の少なくとも一つ、から成る群から選択される受容体を有する受容体材料と、

を有するヘテロ接合デバイスであって、

ステップ1: $D + A \rightarrow {}^1D^* + A$ 、(D上の励起) ;

ステップ2: ${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(D \cdots A)^*$ 、(D~A錯体上で非局在化された励起) ;

ステップ3: ${}^1(D \cdots A)^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^*$ 、(開始された電荷転送) ;

ステップ4: ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})$
(形成されたイオンラジカル対) ;

(形成されたイオンラジカル対) ;

ステップ5: ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-}) \rightarrow D^{+\bullet} + A^{\bullet-}$ 、(電荷分離) ;

ここで、ドナー (D) と受容体 (A) の単位は、共有結合 (分子内) か、共有結合のみならず空間的に近接している (分子間) か、の何れかであり、「1, 3」は一重項又は三重項の励起状態であり、

共役重合体と受容体物質とのヘテロ接合は、2つの混合不能な液体成分、うち一つはドナーを有し、他は受容体を有し固体フィルムとしてキャストニング成形する、を混合することによって原位置に形成される、ヘテロ接合デバイス。

5. ポリアニリンの透明フィルムの接触電極、又は、非晶質ホスト重合体を有するポリアニリンの透明電導ポリブレンドをさらに有し、2つの接触電極はそれぞれ、ポリアニリンの透明フィルム、又は、非晶質ホスト重合体を有するポリアニリンの透明電導ポリブレンドを有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

6. ポリアニリンの透明フィルム、又は、非晶質ホスト重合体を有するポリアニリンの透明電導ポリブレンドを有する2つの接触電極をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

7. 固体の無機結晶、又はガラス基板、又は透明電極でプレコーティングされた重合体基板をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

8. 固体の無機結晶、又はガラス基板、又は金属電極でプレコーティングされた重合体基板をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

9. 透明可撓性電導重合体電極でプレコーティングされた可撓性重合体基板をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

10. 可撓性金属電極でプレコーティングされた可撓性重合体基板をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

11. 可撓性金属電極でプレコーティングされた第1の可撓性重合体基板接点と、第2の可撓性電導層接点をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

12. 透明可撓性電導重合体電極でプレコーティングされた可撓性重合体基板

接点と、第2の電導重合体接点をさらに有する、請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

13. 受容体はフラーレン、又はフラーレンを有する重合体である、請求項1乃至12の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

14. 受容体はポリキノリン、又はポリキノリンの誘導体から選択された重合体である、請求項1乃至12の何れかに記載のヘテロ接合デバイス。

15. 請求項1乃至4の何れかに記載のヘテロ接合構造体を有する光学メモリユニット。

【発明の詳細な説明】

【名称】

共役重合体と受容体のヘテロ接合体；ダイオード、フォトダイオード及び光電池

【発明の技術分野】

本発明は概して、半導体（共役）重合体（ポリマー）と、例えば、フラーレン（fullerenes）、特にバックミンスターフラーレン（Buckminsterfullerenes）、 C_{60} 、等の受容体から、ヘテロ接合ダイオードを製造することに係り、詳細には、フォトダイオードや光電池等のヘテロ接合構造体の使用に関する。

【発明の背景】

（p型及びn型の半導体間の）固体ヘテロ接合は最新電子工学では広範囲に適用されている。このようなpnヘテロ接合は一般には、ダイオード（二極管）整流を示すものであり、このため、多種多様の電子回路応用において有用である。pnヘテロ接合は1個の電子エレメントとして有用であり、トランジスタ等のより複雑な電子エレメントの一部であることが多い。pnヘテロ接合の主要な特徴は、p型（ドナー）物質とn型（受容体）物質との接触面（インターフェース）でのビルトイン電位である。このビルトイン電位は本質的には、ヘテロ接合部を構成する2つの物質の異なる電気陰性度から生じる。ビルトイン電位と対応付けられる電気陰性度の差は、デバイスの整流特徴の原因による。電子及びホールは接合部の付近で光電的に生成されると、ビルトイン電位と対応付けられる電気陰性度の差は電荷を分離するのに役立つ。このため、接触面における電荷分離は光起電力効果の原因による。このようなpnヘテロ接合ダイオードはフォトダイオード、及び太陽電池として周知の光電池における基本エレメントの役割をすることができる。

太陽電池については広範囲の従来技術があり、このようなデバイスは一般に半導体デバイスに関する標準文献で取り扱われている（例えば、M. S. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley-Interscience, New York, 1981; Chapters 13 and 14 を参照）。現在、太陽電池は一般には、通常の半導体、例えば、ひ化ガリウム、シリコン、硫化カドミウムなどから製造される。これらの物質はコス

ト高の高温処理工程を必要とするので、このような物質から作られる太陽電池は限られた使用を享受するにすぎない。このような太陽電池から最適な性能を得るために、単結晶材料が必要である。単結晶の成長及びその後の処理は大変な労力を要するので、さらにコストが高つくことになる。

緑色植物における光合成では、電荷分離の処理は比較的有効である。このため、有機系における電荷分離をより深く理解して、光励起に続いて起こる非常に有効な電荷分離を達成させることは長い間の関心事であった（例えば、Marye Anne Fox and Michel Chanon, Eds., Photoinduced Electron Transfer, Parts A D, (Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1988)を参照）。

このような理由により、デバイス適用のためのp-n接合におけるp型及びn型物質として使用するための適切な有機材料の開発に、長年にわたって相当の関心がもたれてきた。

p-nヘテロ接合部の製造に半導体有機重合体（即ち、共役重合体）を利用することによって、電導性重合体（電導性ポリマー）を能動電子デバイスの領域へ適用する実行可能な範囲が拡張され、既存の技術にまさってコストの点で大いに有利である可能性を備えている。重合体のエネルギーギャップの制御は、共役バックボーン構造の賢明なる選択か、側鎖機能化の何れかによって、共役重合体の吸収スペクトルを太陽スペクトルに整合させることを可能にする必要がある。優れた機械的特性を備えた均一重合体層（破損にいたるまでの大きな長手方向性を有する可撓性フィルム）から太陽電池を製造する能力によって、容易に取り付けられて使用できる強力な大領域デバイスを使用可能とする。

一般に、共役重合体は π -s合成形状のp型物質である。このような半導体重合体は（高エネルギー π^* 電子エネルギーレベルに電子を付加することによって）ドーピングされたn型である可能性があるが、結果として得られる周知のn型物質は環境によって変化しやすいものが多い。

光誘導電荷転送、光誘導スペクトル変化（光学メモリ）を示したり、及び／又は、ドナーと受容体の2つの間の接触面での電荷の分離と光起電力効果を引き起こすドナー／受容体錯体を形成するために、受容体として、例えば、バックミンスターフラーレン等のフラーレンと結合されたドナーとしての共役重合体を使用

することについては従来技術に記載されていない。ドナー層としての共役重合体と、受容体としての、例えば、バックミンスターフラーレン等のフラーレンを、光起電力効果を示す p n ヘテロ接合において使用することを示す従来技術は存在しない。

光起電力効果の基礎となる基本現象は、分子レベルから見た電荷分離のプロセスである。分子内及び分子間の少なくとも一方の光誘導電子転送についての基本的説明は以下に示される。

スキーム 1

- ステップ 1 : $D + A \rightarrow {}^1D^* + A$, (D 上の励起) ;
- ステップ 2 : ${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(D \cdots A)^*$, (D ~ A 錯体上で非局在化された励起) ;
- ステップ 3 : ${}^1(D \cdots A)^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^*$, (開始された電荷転送) ;
- ステップ 4 : ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})^* \rightarrow {}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-})$, (形成されたイオンラジカル対) ;
- ステップ 5 : ${}^1(D^{+\bullet} \cdots A^{\bullet-}) \rightarrow D^{+\bullet} + A^{\bullet-}$, (電荷分離) ;

ここで、ドナー (D) と受容体 (A) の単位は、共有結合 (分子内) か、共有結合のみならず空間的に近接している (分子間) か、の何れかである。

ステップ 1, 2, 3 は一重項又は三重項の励起状態である。

各ステップで、D-A システムは、エネルギーを「ラティス (格子)」 (熱の形態) に解放 (リリース) するか、又は (放射転移が可能であるという条件で) 発光のいずれかによって、基底状態に戻して緩和することができる。ステップ 5 にまさるイオンラジカル反応から生じる永久変化はここでは考慮されない。電子転送 (ステップ 4) は、イオンラジカル対の形成について説明し、これは以下の式が成り立たなければ起こらない。

$$I_{D^*} - A_A - U_c < 0$$

ここで、 I_{D^*} はドナーの励起状態 (D^*) のイオン化電位、 A_A は受容体の電子親和力、 U_c は (分極効果を有する) 分離基のクーロンエネルギーである。電荷分離 (ステップ 5) の安定化は困難であり、一般にはイオンラジカル対は電荷

分離の前に再結合するので、外部回路に電流が供給されることはない。

このように、有機物質、特に重合体から p n ヘテロ接合ダイオードを製造するための能力は、依然として厳密に制限されたままである。

〔発明の概要〕

本発明は、ドナー（p 型）層として半導体重合体、及び受容体（n 型）としてのバックミンスターフラーレン等のフラーレンを用いて製造される p n ヘテロ接合ダイオードである。

本発明は、溶液からキャストニング成形された、ドナーとしての可溶性半導体（共役）重合体（及び／又はそれらの重合前駆体）からの前記 p n ヘテロ接合ダイオード構造体の製造に対応付けられる処理上の利点を利用して、大きな作用面積の製造を可能にする。

本発明は、ドナーとしての半導体（共役）重合体と、受容体としてのバックミンスターフラーレンとから、可撓性有機重合体基板を用いて製造される光電池として有用な合成構造を含む。

本発明の他の変形例は、ドナーとしての半導体（共役）重合体と、受容体としての半導体重合体から製造される光電池を含み、この場合、受容体重合体はバックミンスターフラーレン等のフラーレンを有し、それらはギャリヤ重合体に混合されたり、又は重合体に共有結合される。

本発明はさらに、分子情報記憶機構とオプトエレクトロニクスに使用される電荷分離を得るための手段を提供する。この具体例では、ドナー・受容体ペアは双安定の「分子情報記憶ユニット」としての役割をし、分離されたイオンラジカル対状態は 1 つの状態として視覚化され（ベース 2 の表示では、「1」として示される）、基底状態は第 2 の状態とされる（「0」として示される）。

本発明の一形態では、共役重合体と C₆₀ から作られる錯体を用いることによって、 π - π^* ギャップよりも大きなエネルギーの光で共役重合体を光励起することによって、C₆₀ 分子への電子転送を開始することが示される。光誘導光学吸収の研究によって、光励起電荷転送と一致する、個々の構成要素と比較した錯体の異なる励起スペクトルが証明される。光誘導電子スピン共鳴信号は、電導性重合体陽イオンと C₆₀ の陰イオンの両者のサインを示す。電導性重合体における光ル

ミネセンスは、 C_{60} との相互作用によって抑制されているので、データは、励起状態からの電荷転送がピコ秒時間基準で生じることを意味する。この電荷分離の基本的証明によって、光励起の後に電荷分離を引き起こす p n ヘテロ接合デバイスのための標準を規定する。この電荷分離プロセスを用いたヘテロ接合太陽電池は、共役重合体とバックミンスターフラーレンから製造されるデバイスによって実証される。

従来技術を凌駕する本発明の明確な利点は以下の通りである。

(1) 半導体共役重合体（又はその重合前駆体）と、フラーレンが可溶性であるので、温度を昇温させて熱処理する必要はない。このため、製造手順は大いに簡略化され、連続製造プロセスが可能である。

(2) 半導体重合体層とフラーレンは室温で溶液から直接基板にキャストイング成形され得るので、デバイス構造は可撓性透明重合体基板上に製造することもできる。このような重合体フィルムは大面積連続フィルムとして製造され、可撓性重合体フィルムを基板として使用することによって、バッチプロセス、又は連続プロセスの何れかのプロセスを用いた大面積重合体太陽電池の製造が可能である。

〔発明の記載〕

電導性重合体の開示、及び絶縁体から金属まで広範囲にわたってこれらの重合体をドーピングする能力によって、半導体及び金属の電子及び光学特性を重合体の引力機械的特性と処理上の利点と組み合わせる新しい物質の類を形成することになった(A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, Review of Modern Physics 60, 781 (1988)を参照)。さらに、分子設計によって、エネルギーギャップと電気陰性度を制御する能力によって、イオン化電位の幅と電子親和力のある電導性重合体の合成が可能となった。T. A. Skotheim, Ed., Handbook of Conducting Polymers Vol. I, II (Marcel Dekker, New York 1986)と、J. L. Bredas, R. R. C. Hance, Eds., Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics (Kluwer Academic Press, Netherlands 1990)を参照する。これら合成金属及び半導体の電気、光学、電気化学、及び機械の各特性の独自の組み合わせに、合理的な化学合成によって物質の類を

拡張しこれらの特性を制御する機能を加えることによって、共役重合体を将

来有望な学際的研究の分野とした。

「共役重合体」は、すべての π -電子半導体重合体を含むことを意味する。一般的な例として、以下に限定されるものではないが、図1に示されたものが挙げられる。好ましいとされる共役重合体は、ポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)であり、以下、MEH-PPVと称される。共役重合体又は共役低重合体(オリゴマー)をMEH-PPVの代用としてもよい。例えば、(β -カロチン)-C₆₀合成物の予備実験によって光誘導電荷転送が指示される。太陽電池適用では、共役系は吸収形状(吸収対波長)が太陽スペクトルに一致するように選択される。フォトダイオード適用では、共役系は、吸収形状が検出される波長に対して十分に一致されるように選択される。

図1において、ポリキノリンとして周知の重合体は例外とされる。図1の他のすべての重合体がp型(ドナー)として知られている一方で、ポリキノリンは受容体重合体である(*Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, Ed., (Marcel Dekker, New York 1986)を参照)。

炭素の新しい形態として、バックミンスターフラーレン、C₆₀は、科学的分野において昨今ではかなり関心がもたれてきている。例えば、H. W. Kroto, R. J. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318, 165(1985)と、W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354(1990)と、H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* 91 1213(1991)と、それらに引用されている文献を参照する。C₆₀を含むフラーレンは6つの電子をも帯電することの可能な優れた電子受容体であり、これについては、P. M. Allemand et al., *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1050(1991)を参照する。このため、C₆₀は種々の強ドナーを有する電荷伝達塩を形成する。C₆₀のこのような電荷伝達塩における重要な固体特性の開示は研究活動の画期的な新しい方向を開いたものであり、アルカリ金属イオンを備えた塩の金属状態及び超電導性と、(C₆₀)を備えた有機塩の軟強磁性が例として挙げられる。

「フラーレン」は成長する構造の類に拡張されて、(例えば)湾曲された「バッキーボール」、 C_{60} 、化学置換されたバッキーボール、バッキーチューブ、等

を含む。フラーレンを受容体として使用する場合、フラーレンの一部分のみが必要とされる。バックミンスターフラーレン、 C_{60} 、が所望される。比較可能な電気陰性度を備えた他の受容体を C_{60} の代用にしてもよい。例えば、MEH-PPV-ポリキノリン(図1参照)合成物に関する予備実験によって、ダイオード形成及び光起電力応答が実証された。他の受容体もまた、分子形態において、又は重合体鎖に共有結合されて使用することもでき、可能な例として、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)及び他の有機受容体であり、 π -電子系への予備の電子を帯電して陰イオンを形成することができる。主要な必要条件は受容体の電気陰性度である。電気陰性度は、概要1のステップ1乃至5が指示されたように進行するように十分でなければならない。このように、受容体は電荷転送が基底状態で安定化されるような高い電気陰性度である必要はない。しかし、その電気陰性度は、ドナーの光励起の後で電荷転送と電荷分離を引き起こすのに十分なものでなければならない。

このため、本質的に、本発明は4つのステップを有する。

(1) ヘテロ接合は望ましくは、基板、例えば、一片のガラス、金属、セラミック重合体、又は機械的に適切な物質上で実施される。基板材料が非電導性である場合、電導性電極層をヘテロ接合バイレイヤ(二層構造体)に対する接点として適用しなければならない。前記接点に関して可能な電導層は金属層、混合酸化物から作られる電導層(例えば、インジウム/スズ酸化物)、及び導電性重合体層(例えば、ポリアニリン、又はポリアニリンの電導ポリブレンド)が挙げられる。

(2) 共役重合体(又はその前駆体)は溶液から直接基板にキャスト成形される。共役重合体層の厚さは、共役重合体とフラーレンとの間の接触面付近の光吸収を可能にするように調整される必要があり、これは、(次から次へと連続して適用される場合のように)接触面が平坦であること、もしくは、(接触面がデバイスの公称表面積よりも大きな表面積を有する位相分離合成における場合のように)接触面が複雑であることとは関係がない。

(3) フラーレン層（及び純粋フルーレン、純粋バックミンスターフルーレン、フルーレン誘導体、バックミンスターフルーレン誘導体、又はフルーレン、バック

クミンスターフルーレン、もしくは比較可能な電気陰性度を備えた代替受容体を含む重合体）は受容体層としての働きをする。さらにまた、フルーレン（又は代替受容体）の層の厚さは、共役重合体と受容体との間の接触面付近の光吸収を可能にするように調整され、これは、（連続して適用される薄膜フィルムの場合のように）接触面が平坦であること、もしくは、（接触面がデバイスの公称表面積よりも大きな表面積を有する位相分離合成における場合のように）接触面が複雑であることとは関係がない。

(4) 電導性電極層は、一般にはヘテロ接合バイレイヤに対する透明接点として適用される。前記接点に対する透明電導層は、（インジウム／スズ酸化物等の）混合酸化物から作られる電導層、及び、（ポリアニリン又はポリアニリンの電導性ポリブレンド等の）電導性重合体層であってもよい。効果的な光誘導電荷転送では、この上側接点は透明であるか、又は太陽光に露光されるデバイスの領域の一部のみを保護することが望ましい。そうでなければ、入射光はヘテロ接合接触面付近よりも電極において吸収されることになる。

—[実施例]

以下の例では本発明を実行する方法を示した。これらは例示のためであって、後述される本発明を限定するものではない。

実施例 1

濃縮溶液から水晶又はサファイア基板へのスピんキャストイング成形又はドロップキャストイング成形によって光学研究を対象として、(MEH-PPV) C₆₀の薄膜フィルムを調整した。MEH-PPVとC₆₀（重量比は1 : 1）を0.3 ml 当たり 6 mg の全体濃度でトルエンに溶解することによって溶液を調整した。

(MEH-PPV) - C₆₀合成物の吸収スペクトルを記録する。MEH-PPVの $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収（ピーク値は2.5 eV）特性と、C₆₀の3.7 eVでの遷移特性を明確に観察した。ここで、スペクトルは単にこれら2つの線形重ね合わせ

である。この例は、吸収スペクトルに付加的特徴がないので、合成物はD+A（ここで、D=(MEH-PPV)、及びA=C₆₀）、と見なし得ることを示し、基底状態では電子波関数の有意の混合比を示すものではない。

実施例2

(MEH-PPV)-C₆₀合成物の薄膜フィルムを実施例1と同様に調整した。

しかしながら、MEH-PPVの強度の光ルミネセンス(T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss, と、A. J. Heeger, Phys. Rev. B 44, 15(1991))は、ほとんど完全に消滅され、励起状態における2つの構成要素の強い相互作用を意味する。(MEH-PPV)-C₆₀合成物の放射スペクトルの強度は、純粋MEH-PPVと比較して、その大きさのほぼ3オーダーだけ減少される。光ルミネセンスの時間減衰の個々の測定では、MEH-PPVにおいてはほぼ550 psから(MEH-PPV)-C₆₀合成物における60 ps (励起レーザのパルス幅)より小さくなるまで光ルミネセンスの寿命が減少することを証明した。C₆₀との相互作用によってMEH-PPVの光ルミネセンスを消滅させることは、(MEH-PPV)-C₆₀合成物では、光励起状態のMEH-PPVの π^* バンドからC₆₀への電荷転送と一致する、MEH-PPVの放射残音強度に対して競合プロセスが存在することを意味する。転送率の推定値、 $1/\gamma_{ct}$ 、は、(MEH-PPV)-C₆₀合成物における光ルミネセンスの減衰率によって示される(電荷転送は放射減衰をカットオフすることになる)。合成物の光ルミネセンス減衰は励起パルスの60 ps内では成分に分解されないため、 $1/\gamma_{ct}$ を推定するために強度の割合を使用する。

$$1/\tau_d = (1/\tau_{rad}) I_o/I_{comp}$$

ここで、 $1/\gamma_{rad}$ は放射減衰率、 I_o と I_{comp} はそれぞれ、MEH-PPVの積分光ルミネセンス強度と、(MEH-PPV)-C₆₀合成物の積分光ルミネセンス強度である。このため、データは、 $1/\gamma_{ct} \sim 10^{12}$ 、即ち、電子転送がピコ秒時間基準で生じることを意味する。

この例は、電荷転送が起きるということ、つまり、電荷転送がピコ秒時間基準で起きることを示している。この結果は、電荷転送プロセスが潜在的に競合する機構よりも速いことを示しており、このため、電荷分離が高効率で起きることを意味する。このような高効率電荷分離は、太陽電池の有効性及びフォトダイオー

ドの大きな信号応答に対して必要である。

実施例 3

光誘導電子スピン共鳴 (LESR) 実験では、可変温度クリオスタットを備えた BRUKER 200D ESR スペクトロメータを使用した。LESR 実験では、ESR チューブを、真空下で乾燥してから密閉した、実施例 1 で示されたものと同一の溶液で充てんした。サンプルを光ファイバを用いて照明して、アルゴンイオンレーザ (514.5 nm) からの出力ビームをマイクロ波空洞に導いた。定常 ESR スペクトルはビームをオンオフして記録し、比較した。

80 K での照射では、2 つの光誘導スピン信号は分解されて、一つは $\Delta H_{pp} = 7.2 \text{ G}$ によって $g=2.0000$ 、他は $\Delta H_{pp} = 6 \text{ G}$ によって $g=1.9955$

である。高い方の g 値のラインは、[個別にチェックされた] (MEH-PPV)⁺ 陽イオンの表示であり、低い方の g 値のラインは (C₆₀)⁻ 陰イオンの表示

である (P. M. Allemand et al., J. Am. Chem. Soc. 113, 2780 (1991))。80 K では

、連続する光のオン・オフサイクル中に ESR 信号の強度は増大し、電荷転送状態では寿命の長いメモリと準安定性を指示する。しかしながら、200 K では、LESR 信号はほとんど消滅し、光誘導電子転送の可逆性を実証し、光化学反応結果による永久スピンを不可能にする。

この例によって、電子転送の明確な証拠、即ち、(MEH-PPV)⁺ 陽イオンと (C₆₀)⁻ 陰イオンの各 g 値表示、が提供された。

実施例 4

(MEH-PPV)-C₆₀ 合成物の薄膜を実施例 1 と同様に調整した。(MEH-PPV)-C₆₀ 合成物の吸収における光誘導変化と、吸収 (α) スペクトルの光誘導変化は、273 Hz でポンプレーザビーム (2.41 eV) を機械的にチョッピングし、ロックイン増幅器によって透過率 (T) の結果としての変化を

密着して検出することによって、記録した。光誘導吸収は透過率 $(-\Delta T/T - \delta \alpha d)$ 、ここで、 d はフィルム厚さである) の正規化変化から直接計算される。この方法では、システム応答は自動的に分割され、光誘導性信号に対するルミネセンス放射からの寄与をチェックするために個々の測定を実行した。

光誘導吸収 (PIA) スペクトルを MEH-PPV 及び C₆₀ のそれで比較した。

1. 15 eV でのシャープ PIA エッジと、1.8 乃至 2.1 eV 周囲のプラトーによって、合成物は純粋 MEH-PPV と区別される。合成物において観察される 1.35 eV 付近にピークがある PIA バンドは、MEH-PPV の励起状態、三重項又はバイポーラロン (ポーラロン) 形状、に割り当てられることになる [K. Voss et al., Phys. Rev. B43, 5109 (1991) と、L. Smilowitz, A. J. Heeger, synth. Metals 48, 193 (1992)]。C₆₀⁻ 陰イオンの第 1 の吸収は 1.1 乃至 1.2 eV で起きるので [V. I. Srdanov et al., Chem. Phys. Lett. 192, 243 (1992)]、1.15 eV におけるシャープ PIA エッジは C₆₀⁻ 陰イオンから発生する。2 eV における (MEH-PPV) - C₆₀ 合成物の PIA スペクトルの鋭い代謝回転 (これは光ルミネッセンスによるものではない) は、電荷転送と一致する。MEH-PPV の $\pi-\pi^*$ インターバンド遷移の漂白を指示し、例えば、p 型ドープ材について同様の漂白を観察した。(MEH-PPV) - C₆₀ 合成物で観察されたすべての PIA 特徴の励起形状は純粋 MEH-PPV の吸収形状に追従し、電導性重合体から C₆₀ への光誘導電子転送における初期工程が MEH-PPV の $\pi-\pi^*$ 吸収であることを実証する。

この例は光誘導スペクトル変化を実証し、従って、光学メモリユニットとして (MEH-PPV) - C₆₀ システムを使用することを実証する。スペクトルが変化する光ビームによってアドレスされると、これらの変化はプローブビームの偏向透過率によって「読み込む」ことができる。電荷転送状態のメモリと準安定性 (実施例 4 参照) は、光誘導スペクトル変化が光学メモリに使用可能であることを実証する。

実施例 5

ヘテロ接合デバイス (p n ヘテロ接合) は、キシレン溶液 (重量 1 %) からの MEH-PPV を ITO ガラス (ITO、インジウム/スズ酸化物、透明電極として MEH-PPV (ドナー、p 型) 層に接触する) の上でスピンすることによって調整した。一般的な膜厚は約 1000 Å であった。被膜された基板を蒸着真空チャンバに取り付け、システムを高真空度 (10^{-7} トル) に空気抜きし、C₆₀ を表面に蒸着して約 500 Å の膜厚にした。(n 型受容体層、C₆₀ に対する) 最終接点は金又はアルミニウムの何れかであった (別々の実験)。この最終金属接

点を再び、真空蒸着チャンバの C₆₀ 層上に蒸着した。

電流 (I) 対電圧 (V) の曲線は、表面の酸化又は光酸化を回避するために被制御雰囲気ドライボックスにおいて 4 層の p n ヘテロ接合によって示した。I 対 V の曲線は暗い状態で取られ、図 2 A のように示される。I-V 曲線はダイオード活動の特性である。

この例は電導性重合体/C₆₀ 接合が p n 接合として動作してダイオードを形成することを証明する。

実施例 6

ヘテロ接合デバイス (p n ヘテロ接合) を、キシレン溶液からの MEH-PPV (重量 1 %) を ITO ガラス (ITO、インジウム/スズ酸化物、透明電極として MEH-PPV (ドナー、p 型) 層に接触する) の上でスピンすることによって調整した。一般的な膜厚は約 1000 Å であった。被膜された基板を蒸着真空チャンバに取り付け、システムを高真空状態 (10^{-7} トル) に空気抜きし、C₆₀ を表面に蒸着して約 500 Å の膜厚にした。(n 型受容体層、C₆₀ に対する) 最終接点は金又はアルミニウムの何れかであった (別々の実験)。この最終金属接点を再び、真空蒸着チャンバの C₆₀ 層上に蒸着した。

電流 (I) 対電圧 (V) の曲線は、表面の酸化又は光酸化を回避するために被制御雰囲気ドライボックスにおいて 4 層の p n ヘテロ接合 (0.1 cm² の表面積) によって示した。I 対 V の曲線は暗い状態で取られ、図 2 の実線のように示される。(ほぼ 15 mW/cm² の強度のある) 白色光で照明されたヘテロ接合による I-V 曲線は図 2 B の破線のように示される。このデバイスから転送可能な電力

は以下の通りである：

$$P = I_{sc} / 2 (I_{sc} V_{oc})$$

ここで、 I_{sc} と V_{oc} は短絡回路電流と開路電圧である。データから、

$I_{sc} \sim 4 \times 10^{-7} \text{ A}$ 、及び $V_{oc} \sim 0.2 \text{ V}$ であるので、 $P \sim 4 \times 10^{-7} \text{ ワット/cm}^2$ となる。

ポリキノリンを受容体層として使用して同様の結果を同時に得た。整流ダイオードのような電流対電圧特性と光起電力応答をMEH-PPV/ポリキノリンヘテロ接合デバイスで観察した。

この実施例では、電導性重合体-C₆₀接合が整流結合として動作してダイオードを形成することと、ダイオードが光ダイオードとして動作することを実証し、例えば、ダイオードが逆方向にバイアスされると電流が増加することを実証する。この実施例では、また、電導性重合体-C₆₀接合が整流接合として動作してダイオードを形成することと、ダイオードが電力を外部負荷に転送することのできる光電池（又は太陽電池）として動作することを実証する。この実施例では、さらに、代替受容体がフォトダイオード及び光起電力デバイスの受容体層に使用可能であることも証明する。

実施例7

ヘテロ接合デバイスを、キシレン溶液からのMEH-PPV（重量1%）をITOガラス（ITO、インジウム/スズ酸化物、透明電極としてMEH-PPV（ドナー、p型）層に接触する）上でスピンのことによって調整した。一般的な膜厚は約1000 Åであった。被膜された基板を蒸着真空チャンバに取り付け、システムを高真空状態（ 10^{-7} トル）に空気抜きし、C₆₀を表面に蒸着した。（n型受容体層、C₆₀に対する）最終接点は金又はアルミニウムの何れかであった（別々の実験）。この最終金属接点を再び、真空蒸着チャンバでC₆₀層上に蒸着した。

ヘテロ接合デバイスを100オームレジスタによってクローズ（接続）される回路で逆バイアス（1ボルト）にした。該デバイスをモノクロメートの出力からの光で照明し、スペクトル応答（直列レジスタを流れる電流）を波長の関数とし

て測定した。該デバイスは、スペクトルの視覚可能且つ近くの I R 部分を介しての (1.7 eV から 3.6 eV、及びそれ以上の) 波長のある放射に対して光ダイオード検出器として作動した。

この実施例は、MEH-PPV/バックミンスターフラーレンヘテロ接合は、電磁スペクトルの視覚可能な近 I R 部分を通る波長に対してフォトダイオード検出器として作動することを実証する。

実施例 8

ヘテロ接合デバイスを実施例 7 と同様に調整した。短絡回路電流 I_{sc} と開路電圧 V_{oc} を一定波長における光強度の関数として測定した。

本発明の (以下請求の範囲に示されるような) 変形例及び同等物が実施可能であることは当業者によっては明らかである。後述される請求の範囲はこれら同等物を含むものとする。

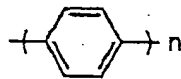
【図 1A】



ポリアセチレン
(PA)

FIG. 1A

【図 1B】

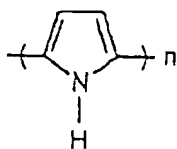


ポリパラフェニレン
(PPP)

FIG. 1B

(20)

【図1C】



ポリピロール
(PP)

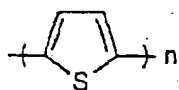
FIG._1C

【図1D】

ポリパラフェミレンスルフィド
(PPS)

FIG._1D

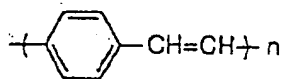
【図1E】



ポリチオフェン
(PT)

FIG._1E

【図1F】



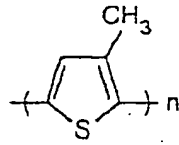
ポリパラフェミレンビニレン

(PPV)

FIG._1F

(21)

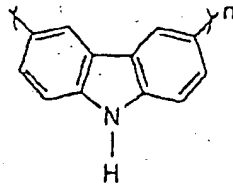
【図1G】



ポリ-3 メチル
チオフェン
(P3MT)

FIG. 1G

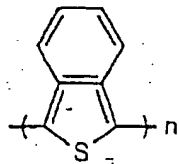
【図1H】



ポリカルバゾール
(PCB)

FIG. 1H

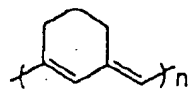
【図1I】



ポリイソチアナフェン
(PITN)

FIG. 1I

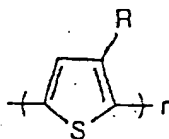
【図1J】



ポリ(1, 6-ヘプタジエン)
(PHT)

FIG. 1J

【図1K】

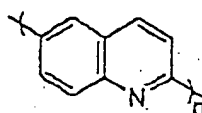


ポリ-3 アルキルチオフェン

FIG._1K

R = ブチル → P3BT
 R = エチル → P3ET

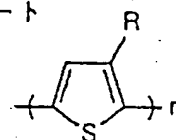
【図1L】

**FIG._1L**ポリキノリン
(PQ)

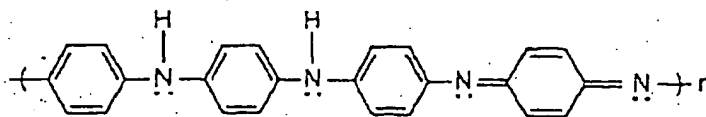
【図1M】

ポリ-3 アルキルスルホネート

$R' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
 (P3ETSNa)
 $R' = (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$
 (P3BTNa)

**FIG._1M**

【図1N】

ポリアニリン
(PANI)**FIG._1N**

[図 2 A]

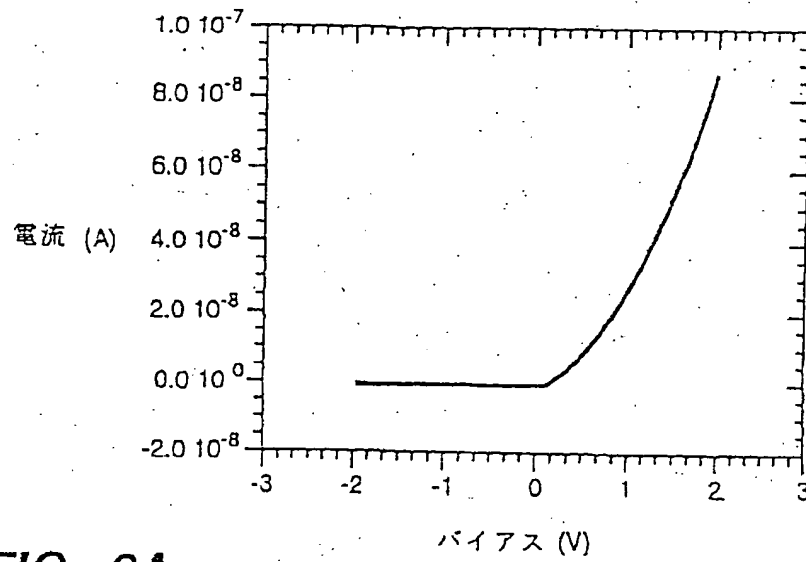


FIG. 2A

[図 2 B]

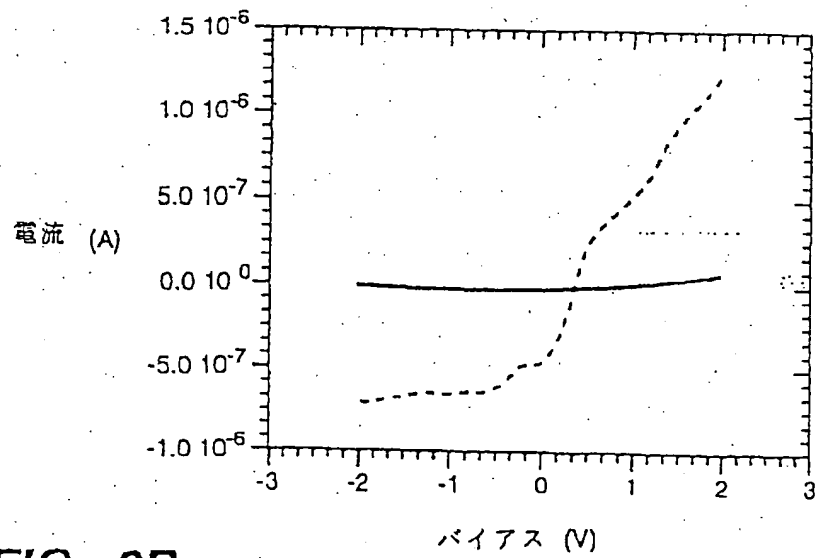


FIG. 2B

(國際調查報告)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US93/07800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) : H01L 29/23

US CL : 157/40, 184; 136/263

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 157/40, 184; 136/263

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS, JPOABS

search terms: fullerene, conjugated, carbon 60, polyquinoline, photoinduce, photovoltaic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US, A, 5,171,373 (Hebard et al.) 15 Dec. 1992, abstract.	1-15
A	J. Am. Chem. Soc., Vol 113, 1991, P. Kamat, "Photoinduced Charge Transfer between Fullerenes (C60 and C70) and Semiconductor ZnO Colloids", pages 9705-0707.	1-15
A	Nature, Vol. 356, 16 April 1992, Y. Wang, "Photoconductivity of fullerene-doped polymers", pages 585-587.	1-15
A	J. Phys. Chem., Vol. 95, No. 1, 10 January 1991, J. Arbogast et al., "Photophysical Properties of C80", pages 11-12.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be part of particular references

"E" earlier documents published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" documents relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art

"A"

document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 October 1993

Date of mailing of the international search report

OCT 07 1993

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioners of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. NOT APPLICABLE

Authorized officer

SARA W. CRANE

Telephone No. (703) 308-4899

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 序内整理番号

F I

8422-4M

H O 1 L 31/10

A

(72) 発明者 ヒージャー、アラン ジェイ、

アメリカ合衆国 93103 カリフォルニア

州 サンタ バーバラ ラス アルテュラ

ス ロード 1042